論文審査の要旨および学識確認結果

報告番号	甲／乙第　　号	氏　名	佐久間　高央

論文審査担当者：				
	主査	慶應義塾大学准教授	博士(工学)	羽曾部　卓
	副査	慶應義塾大学教授	工学博士	藪下　聡
		慶應義塾大学教授	博士(理学)	近藤　寛
		慶應義塾大学教授	博士(工学)	栄長　泰明

(論文審査の要旨)

学士（理学)、修士（理学）佐久間高央君提出の学位請求論文は「合成化学的手法によるπ共役系分子会合体の構造および励起状態ダイナミクスの制御に関する研究」と題し、5章から構成されている。近年のX線構造解析やレーザー分光法の著しい進展により、自然界の光合成における色素分子集合体において分子間の距離や配向がエネルギー変換機能に大きな影響を与えることが明らかとなっている。一方、合成化学的手法により化学結合を適切に利用することで複数の有機分子の集積構造を精密に制御した分子集合体の構築も可能である。このような会合状態では、基底状態から励起状態への電子遷移過程、また、その緩和過程について会合体形成に伴う励起子相互作用等が関与し、光物理過程は大きく変化する。特に、分子会合状態での励起分子の長寿命化は化学反応へ展開する上で極めて重要である。本論文ではまず、クロロフィル類似型のポルフィリン誘導体において、配位高分子型分子集合体の新規な合成法の提案とその励起状態の失活過程が集合体構造により大きく依存していることを述べている。次に、ベンゼン環が直線的に縮環したペンタセン誘導体へ展開し、光励起後の一重項分裂に伴う励起三重項状態の生成反応に着目した。２つのペンタセン骨格がねじれた一連の二量体の合成を行い、ペンタセン同士のねじれの程度が三重項励起状態の寿命に大きな影響を与えることを明らかにしている。

第１章では、研究背景を概説し、本論文の目的と概要を記した。

第２章では、高い光吸収能と電子移動特性を有するポルフィリン誘導体に対し、多孔性配位高分子による分子集合化を行った。多孔性配位高分子錯体は強固な結合力に加え、結合の方向付けを厳密にできるため、距離や配向を考慮に入れた設計が可能となる。本手法で作製した集合体の励起寿命は従来の π−π 相互作用型の分子集合体と比較して大幅な長寿命化を達成した。

第３章では、第２章の内容を発展させ、さらなる励起分子の長寿命化と反応空間部位の構築をめざした。新たに柱状配位子を導入し、局所的な内部構造の異なるポルフィリンの多孔性配位高分子錯体を従来法とコロイド法により作り分けることに成功した。特に、ポルフィリン環内部の金属との配位結合の有無を選択的に制御し、配位結合が無い場合は励起状態の長寿命化を達成した。また、電子受容分子との電子移動反応に伴う大きな錯形成定数は反応性の向上を示唆している。

第４章では、新たに、分子会合形成に伴う量子収率100%を超える励起子生成とその長寿命化をめざし、ペンタセン二量体を用いた一重項分裂へ展開した。２つのペンタセン骨格のねじれの程度が一重項分裂の反応性に与える影響を検討するため、異なる３種類のペンタセン二量体を合成した。直線状にペンタセンを配置した二量体に対し、ねじれた二量体では、弱い分子間の電子的カップリングを示唆する結果となった。このねじれの違いは一重項分裂の生成と励起三重項状態の長寿命化に寄与することを過渡吸収スペクトル測定で明らかにした。

第５章では、本論文の総括および分子会合体における励起状態の制御の今後の展望を記した。

以上、要するに本論文は、π共役系分子の会合体を合成化学的手法により構築し、その構造と励起ダイナミクスの相関を詳細に議論している。特に、距離と配向を制御することで機能発現に必要な集合体構造を保持しつつ、励起状態の長寿命化が達成されたことは機能材料化学分野の発展への寄与が少なくない。よって、本論文の著者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。

学識確認結果	学位請求論文を中心にして関連学術について上記審査委員会で試問を行い、当該学術に関し広く深い学識を有することを確認した。 また、語学（英語）についても十分な学力を有することを確認した。